

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—31976

⑪ Int. Cl.³

C 09 K 3/10

B 29 D 27/00

C 08 G 18/14

18/64

識別記号

庁内整理番号

6526—4H

2114—4F

7016—4J

7016—4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月20日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ ポリウレタンフォームシーリング材の製造法

横浜市磯子区新磯子町 1 番地日

本発条株式会社内

⑮ 特 願 昭55—106795

⑯ 出 願 人 日本発条株式会社

⑰ 出 願 昭55(1980)8月5日

横浜市磯子区新磯子町 1 番地

⑱ 発 明 者 村田昇

⑲ 代 理 人 弁理士 保高春一

明 細 書

1. 発明の名称 ポリウレタンフォームシーリング材の製造法

2. 特許請求の範囲

1. ポリオール、ポリイソシアナート、発泡剤、触媒およびセル安定剤を使用して、第1工程として独立気泡性ポリウレタンフォームを作り、発泡反応終了後、次いで第2工程としてクラツシングで通気度 $10 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ (JIS L-1004 で測定) 以下に連続気泡化させることを特徴とするポリウレタンフォームシーリング材の製造法。
2. クラツシングがロール間を1段または2段以上通過させて行うことからなる特許請求の範囲第1項記載のポリウレタンフォームシーリング材の製造法。
3. ポリオールがジエン系ポリオール、ダイマー酸系ポリオールおよびヒマシ油系ポリオールから選ばれたポリオールが全ポリオールの重量%以上である特許請求の範囲第1項記

載のポリウレタンフォームシーリング材の製造法。

4. セル安定剤が水酸基を有するシリコン界面活性剤である特許請求の範囲第1項記載のポリウレタンフォームシーリング材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は液体および気体特に水および空気に対して優れたシーリング性を有する連続気泡性の軟質ポリウレタンフォームシーリング材の製造法に関する。

従来の連続気泡性の軟質ポリウレタンフォームシーリング材としては、一般のポリエーテル型、ポリエステル型の汎用連続気泡性の軟質ポリウレタンフォームをシーリングしようとする間隙に圧縮させて使用してきた。

このようなシーリング材としては、できるだけ通気性を低下させる必要がある。しかし、ポリウレタンフォームはポリオール、水およびポリイソシアナートの競合反応で生成し、すなわち、ポリオールとポリイソシアナートのゲル化反応と、水

Applicants: Takahiro Tanaka
Title: Low Air-Permeability Flexible
Polyurethane Foam Block, and...
U.S. Serial No. not yet known
Filed: July 23, 2003
Exhibit 2

とポリイソシアナートの発泡反応のバランスで生成されるため、通気度の低下を触媒等により実験的には行うことが可能であるが、量産的には微小の温度変化、圧力変化、原料の分子量のロット変化および酸価のロット変化等により、ゲル化反応と発泡反応のバランスが狂い、通気量の小さいものを量産することが困難であつた。

本発明者はさきに、ポリウレタンフォームの原料であるポリオールとして、ジエン系ポリオール、ダイマー酸系ポリオール、ヒマシ油系ポリオール等の疎水性ポリオールを使用して、フォームの厚さ10mmにおける通気度を $60 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 以下、好ましくは $15 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 以下としたものは、優れたシーリング材であることを開示した。

本発明において言う通気度は、織布通気度試験機、フラジール型法によるJIS L-1004に準じて測定したもので、測定片の厚さは10mmで、差圧は12.7mm水圧で行うものである。試験機は東洋精機社製の通気性試験機No. 869を使用した。

しかしながら、通気度を小さくすることは、前

記した汎用ポリウレタンフォームの製造におけると同様に困難であつた。

本発明は連続気泡性の軟質ポリウレタンフォームの製法を改善し、通気度の小さいものを安定に量産し得る方法を提供するにある。

本発明者は前記目的を達成するため鋭意研究の結果、ポリオール、ポリイソシアナート、発泡剤、触媒およびセル安定剤を使用して、必装に応じ更に架橋剤、充填材等も使用して、第一工程として独立気泡性ポリウレタンフォームを製造し、発泡反応終了後、第二工程としてクラツシングで連続気泡化させると、クラツシングの度合を自由に調整することにより希望の通気度、特に10mm厚さにおける通気度を $10 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 以下、好ましくは $3 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 以下に容易に安定して得られることを見出し、本発明を完成した。

本発明の方法における第二工程のクラツシングの時期は、キュアー温度、触媒の種類および量によつて変わるが、一般に発泡反応終了後（大きく収縮する直前までに）、すなわち発泡し、密度が

低下して最も密度が低下した時点から60分以内、好ましくは15分以内に行うことが好ましい。

クラツシング法としては、特にロールによる方法が好ましく、更に1段のロール処理よりも第1図におけるロール2, 2'および3, 3'間に独立気泡フォーム1を通過させることが好ましい。一段のロール処理では特にフォーム体形成のゲル化反応が発泡反応に較べて強い場合はフォーム全体が破れてしまうという問題があり、また、フォーム体の製造速度に比べてクラツシング速度が低く抑えられるため、生産性が低下するので、2段以上のロールで処理することが好ましい。複数個のクラツシングロールを使用する場合には、最初のクラツシングロールから順次にクラツシング度合を大きくするのがよい。それはクラツシングロールの間隙を順次に小さくすることによつて行うことができる。またクラツシングロールは平行に並べるよりは第2図に示すように大径ロール4の周囲に沿つて小クラツシングロール2を数個設け、順次に大径ロールと小ロール間に独立気泡フォーム

1を通過させるようにすることが好ましい。

本発明の方法におけるポリウレタン原料のポリオールは、汎用のポリオール類は勿論、疎水性の大きいポリオールがすべて使用される。しかし、疎水性の大きいポリオールが好ましい。

汎用ポリオールとしては、末端にヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオールが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、サツカロール、エチレンジアミン、トリレンジアミン等の活性水素化合物にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド等のオキサイド物の付加重合させたもの、またこの種のポリエーテルにアクリロニトリル、ステレン等をグラフト重合させた所謂ポリマーポリオールが挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタレングリコール、ジエチレングリコール等のポリヒドロキシ化合物との縮合反応物あるいはラクトン酸の開環重合物等が挙げられる。

以上のようなポリオールを使用して得られるポリウレタンフォームは空気等の気体シーリング材としては適しているが、防水性シーリング材または防水・気体両用とするシーリング材としては好ましくない。

防水用シーリング材を製造するには、ポリオールとして、疎水性の大きいダイマー酸弱導体ポリオール、ひまし油、ひまし油弱導体ポリオール、ジエン系ポリオールなどを使用することが好ましい。

前記ダイマー酸とは、二塩基性酸で、二つの一塩基性脂肪酸が炭素-炭素の共有結合により二分子結合して得られる分子量が2倍の二塩基性酸である。

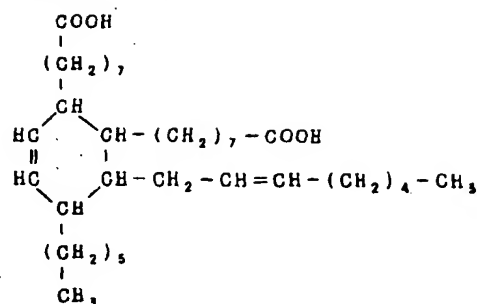
短鎖ジオール、トリオール等との変性エステル、および前記両者の反応生成物であるエステル・エーテル化合物等が挙げられる。

ジエン系ポリオールとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン化合物のラジカル的もしくはアニオンの共重合物を水酸化したポリジエン系ポリオール、または前記ジエン化合物とメチレンまたはアクリロニトリルなどのビニル化合物とのラジカル的もしくはアニオンの共重合物を水酸化したものが挙げられる。

本発明において使用するポリオールの平均官能基数は1.8~4.5、好ましくは2.0~3.5、その平均水酸基価は25~200、好ましくは30~150である。

この範囲の水酸基価および官能基数よりも低い場合は、発泡反応とゲル化反応のバランスがとりにくくなり正常な独立気泡フォームを形成し難く、これをクラッシングするとセルが崩壊して正常な連続気泡フォーム体とすることができない。またこの範囲より高い場合は、ゲル化反応が早くなり

その代表的な造は下記の通りである。

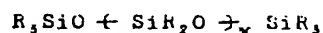


ダイマー酸の工業的製法においては、ダイマー酸以外にモノマー酸、三塩基性酸および重合酸が含まれるが、それをそのまま使用することができる。ダイマー酸ポリオールとしては、ダイマー酸と短鎖のジオール、トリオールとの反応生成物、アルキレンオキサイド付加物、これらの反応生成物であるエステル・エーテル化合物、およびダイマー酸の1部を他の多塩基酸で置換えた前記のようなものでもよい。

ひまし油弱導体としては、ひまし油とアルキレンオキサイドの反応生成物、ひまし油と多塩基酸、

過量、網状架橋化が進みやすくなり、圧縮に際しフォーム全体が破断される欠点が生ずる。

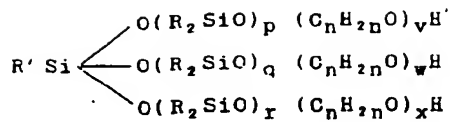
セル安定剤としては、特定されないが、下記に示すような有機シリコン化合物が好ましい。



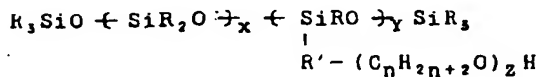
(式中、Rはメチル基、エチル基、ブチル基などのアルキル基またはフェニル基などのアリール基を表わし、xは0または整数を表わす。)

これらの有機シリコン化合物は、汎用のポリエステルポリオール、ポリエステルポリオールを用いたポリウレタンフォームの製造の場合においても防水性を向上し得られるが、疎水性ポリオールを使用するポリウレタンフォームにおいては更に一層防水性を向上させることができる。

特に水酸基を有する有機シリコン化合物が好ましい。それは、この水酸基がイソシアナートと反応しウレタン結合化するため、疎水性化され防水性を向上させるものと考えられる。次に水酸基を有する有機シリコン化合物を例示する。



(式中、R、R'はC₁～C₄のアルキル基、p、q、r、v、w、xは0～100の整数、nは2～4の整数を表わす。)



(式中、RはC₁～C₄のアルキル基、R'は2価の有機基、nは2～4の整数、x、y、zは0～100の整数を表わす。)

本発明に使用するポリイソシアナート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,3-ナフタレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、および水添ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナートが挙げられる。これらは単独または2以上の混合物として使用することができる。

融点あるいは軟化点が150℃以下である実質的に炭化水素よりなる物質であればよい。例えばパラフィン、ワックス、コールター、アスファルト、ナフサクラッキング時に副生するC₄～C₁₁溜分を重合させた石油樹脂類、ポリブチレン、伸張油などの石油系油、二塩基性カルボン酸エステルなどの可塑剤、動植物油等が挙げられる。

前記のもの外、一般のポリウレタンフォームにおいて使用される架橋剤、カーボンブラック、炭酸カルシウムなどの充填剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を適宜混合使用し得られる。また更に軟質性の改善、接触面との密着性の増加、コストダウン等の目的で澱粉質、粘着付与剤を加えることもできる。

本発明における防水性の試験は、第3図および第4図に示す外径たて横共に98mm、内径たて横共に68mm、厚さ10mmの角形状の試料5を2枚のアクリル樹脂板6、6'間にはさみ、中央部に設けた注水管8から水を注水し、水圧(水柱の高さ)を変化させ、また2枚のアクリル樹脂板6、6'間で試

これらの内、トリレンジイソシアナートまたはポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナートが優れている。

発泡剤としては、水、モノ弗化トリ塩化メタン、ジ塩化メタンなどのハロゲン化アルカン、ブタン、ペンタンなどの低沸点アルカン、分解密着ガスを発生するアゾビスイソブチルニトリル等が挙げられる。これらは単独または2以上を使用することができる。しかし、これに限定されるものではなく、空気を吹込んで攪拌する所謂機械発泡でもよい。

酸媒としては、例えば3級アミン、有機スズ化合物が挙げられる。その代表的化合物として、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、n-メチルモルホリン、n-エチルモルホリン、N、N、N'、N'-テトラメチルブタンジアミン、オクテン酸第1スズ、ジブチルラウリン酸第2スズが挙げられる。しかし、これに限定されるものではない。

充填剤として、次のようなものを添加してもよい。例えば、常圧における沸点が200℃以上で、

料5をはさむ時スペーサー7の厚さを変え圧縮率を変化させて、水を注入してから何分後に漏水し初めたかを計つたものである。実験時間は原則として60分とし、場合によつてはそれ以上とした。

本発明の方法によると、第一工程で独立気泡フォームを作り、第二工程でクラフティングにより連続気泡にするため、極めて安定に量産し得られ、しかも通気性の小さいシーリング材として適するものを確実に得られる優れた効果を有する。

得られたものは通気性を有しながら、優れたシーリングを有し、自動車のフェンダーシーラー、フロントミラーシーラー、ベンチレーターシーラー、エアコンジョイントシール、冷蔵庫等のシーリング材、シールド工法用シーリング材として有効に使用し得られる。

実施例1

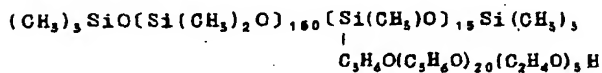
グリセリンにプロピレンオキシドを付加重合した分子量300のポリエーテルポリオール100重量部、(以下、部はことわらない限り重量部を示す。)水2.5部、トリエチレンジアミン(ダブコ

比較例 1. 比較例 1. 実施例 1 の発泡体の製造において、トリエチレンジアミン 0.4 部、スタナスオクテート 0.25 部、とした以外は同一条件で連続気泡フォーム体を作った。フォーム体を 5 回製造したが、通気度は $2.1 \text{ cc/cm}^2/\text{sec} \sim 22.3 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ まで変化し、通気度 $10.2 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 以下にすることは製造安定性が非常に悪かった。

比較例 2. 実施例 1 の発泡体の製造に際し、セル安定剤として末端にアセチル基を有するポリシロキサン・オキシシアルキレン共重合体 SH 190 (東レシリコン社製) 1 部を使用し、原料温度を変化させてフォーム体を製造した。得られたフォームの通気度は次の通りであつた。

得られたフォーム体を 70% 圧縮状態で水柱 12.7 mm の空気圧下で空気の漏れを測定したが、空気の漏れは非常に小さかつた。この防水性は後記の表 - 1 に示す通りであつた。

使用した有機シリコン化合物



フォーム No.	原料温度	
	25 °C	30 °C
1	17.6	2.7
2	2.7	収縮
3	15.1	同上
4	収縮	半収縮
5	3.1	8.1

但し、通気度単位は $\text{cc/cm}^2/\text{sec}$ (10 mm 厚さ)

前記の表から明らかなように、原料温度で大きくフォーム物性が変化し、また同一温度条件においても安定した通気性を有するフォームは得られなかつた。

表 - 1

試料	通気度 $\text{cc/cm}^2/\text{sec}$	75% 圧縮時の漏水開始時間	
		水圧 1 cm	水圧 3 cm
実施例 1	0.6	6.5 時間	2.25 時間
比較例 1	2.5	6 時間	2 時間
比較例 2	2.7	25 秒	8 秒

比較例 1.

ここに言う圧縮%は次のものを示すものである。(以下同じことを示す。)

$$\text{圧縮\%} = \frac{\text{圧縮前のフォーム厚さ} - \text{圧縮後のフォーム厚さ}}{\text{圧縮前のフォーム厚さ}} \times 100$$

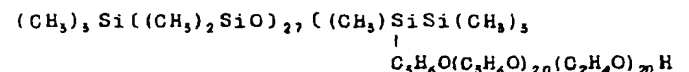
比較例 2.

ここに言う圧縮%は次のものを示すものである。(以下同じことを示す。)

$$\text{圧縮\%} = \frac{\text{圧縮前のフォーム厚さ} - \text{圧縮後のフォーム厚さ}}{\text{圧縮前のフォーム厚さ}} \times 100$$

実施例 2.

ヒマシ油 (水酸基価 162) 100 部、水 2.0 部、トリエチレンジアミン 0.2 部、トリレンジイソシアナート T-80 (2.4/2.6 異性体比 80/20) 44.5 部、セル安定剤として下記のもの 1.5 部、モノフルオロトリクロロメタン 3.0 部を、原料温度 25 °C で急速に攪拌し、発泡反応が終了した後、100 °C に加熱された乾燥器に入れた。6 分間キュアした後取り出したフォームは独立気泡性のものであつた。これを実施例 1 と同様にしてクラツシングしたところ、通気度 $1.7 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ の連続気泡性のフォームが安定して得られた。



得られたフォーム体を30 mm水圧下で24時間漏水試験を行つたが、全く漏水しなかつた。

またクラツシング工程でクラツシング条件を変えることによつて、通気度 $0.3 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 以下のもの、あるいは $4.8 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 程度のものに自由に安定して得られた。

実施例3

ペンタエリスリトールにエチレン・プロピレンオキサイド(エチレンオキサイド20重量%)を付加した分子量6400のポリエーテル30部、グリセリンに前記と同じエチレン・プロピレンオキサイドを付加し、その後アクリルニトリルをグラフトしたポリマーポリオール(商品名POP-31-28三井日曹ウレタン社製)50部、水2.3部、シリコン界面活性剤(商品名SF-2962東レシリコン社製)1.0部、エチレンジアミンにプロピレンオキサイドを付加したもの(商品名Quadrol旭電化工業社製)1.0部、アミン系触媒(商品名花王ライザー61)0.3部、トリエチレンジアミン(Dabco 33 LV、ダブコ社製)0.4部、粗製ポリメ

チレンポリフエニレンポリイソシアナートとトリレンジイソシアナートを1対1の重量割合で混合したもの37.2部、これらを原料温度25℃で急速に混合しフォームを形成させた。発泡終了後100℃に保つた乾燥器に入れて9分間キュアした後取り出した。得られた独立気泡体を実施例1と同様にして通気度 $2.9 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ のフォーム体を得た。クラツシングをくり返すことにより通気度をあげることができ、 $0.3 \sim 3.1 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ の範囲のものが安定して得られる。

実施例4

水酸基含量 0.83 meq/g のポリブタジエンポリオール(アルコケミカル社製、商品名Poly BTR-45 HT)100g、トリレンジイソシアナート(T-80)31.5g、水2.5g、アスファルト/伸び油AH-10(出光石油社製)重量比4/1の割合のもの400g、トリエチレンジアミン3g、スタナスオクテート4g、ポリジメチルシロキサン・ポリオキシエチルプロピレン共重合体1gからアスファルト・伸び油の混合物以外は室温で混合し

てフォームを製造した。アスファルト・伸び油の混合物の温度を75℃～90℃に変化させて得られたフォームのクラツシング前後のフォームのセル状態は下記の通りであつた。

アスファルト・ 伸び油 温度	65℃	70℃	75℃	80℃	85℃	90℃
クラツシング前の フォームのセル状態	バンク	連通	独泡	左同	左同	左同
通 気 度		8.0	—	—	—	—
クラツシング後の フォームのセル状態		連通	左同	左同	左同	左同
通 気 度			0.8	0.21	1.5	0.45

前記から明らかなように、アスファルト・伸び油を混合する場合は、その温度が75℃以下では独立気泡が得られない。独立気泡のものをクラツキングすることにより、通気度が $10 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 以下のものが安定して得られた。該フォーム体を80%圧縮における防水性を調べた結果、7 cm水圧で24時間全く漏水しなかつた。フォーム体の密度は約 0.25 g/cm^3 であつた。

実施例5～11

ダイマー酸とジエチレングリコールから合成した水酸基価60、酸価1.2、官能基数約2.1のポリエステル100部、トリレンジイソシアナートT-75(2.4/2.6異性体比75/35)28.9部、水2.0部、セル安定剤0.7部、疎水性充填剤30部、トリエチレンジアミン0.15部、スタナスオクテート0.45部からフォームを製造した。セル安定剤の構造、疎水性充填剤の有無による変化は次の通りであつた。実施例5～8におけるセル安定剤は下記に示すポリエーテルグラフトシリコン界面活性剤を使用した。

また、疎水性充填剤としては、石油樹脂(三井PTR、三井石油化学社製)と流動パラフィンとを重量比1/1で混合したものを使用した。

	a/b(モル比)	分子重	R	m	n	充填剤の有無
実施例5	80/20	1700	H	33	3	無
実施例6	80/20	2000	C ₄ H ₉	33	3	無
実施例7	80/20	1700	H	33	3	有
実施例8	80/20	2000	C ₄ H ₉	33	3	有
実施例9	ポリジメチルシロキサン					無
実施例10	ポリジメチルシロキサン					有

フォーム原料はポリオールを除きすべて27℃とし、ポリオールを38℃、43℃の2点で各3回行い製造安定性を比較した。

すべて発泡直後は独立気泡のものであり、クラツシングする(実施例1と同様)ことによつて連通気させた。得られたフォームの通気度は次の通りであつた。

比較例

実施例5～10の方法においてポリオール原料温度38℃を基準として触媒、スタナスオクテートの量をそれぞれ低下調整して連続気泡のフォームを3回製造し又同一触媒を用いて原料温度43℃で3回製造した。得られたフォームの通気度は次の通りであつた。

相当実施例 (比較)	通気度 (cc/cm ² /sec)					
	ポリオール温度 38℃			43℃		
	№1	№2	№3	№1	№2	№3
比較例 5	1.7	パンク	0.5	すべて収縮		
6	0.3		2.5			
7	1.5	5.1	3.7			
8	2.9	3.1	4.9			
9	2.3	3.1	3.9			
10	1.5	2.3	4.0			

この結果が示すように、通気度のばらつきが大きく、またポリオールの温度を3℃上昇させると、

ポリオール 温度	通気度 (cc/cm ² /sec)					
	38℃			43℃		
	№1	№2	№3	№1	№2	№3
実施例 5	0.3	0.3	1.1	0.3以下	0.5	0.3以下
同 6	0.3	1.7	0.6	0.8	0.3以下	0.4
同 7	1.7	0.3	0.9	0.3以下	0.2以下	0.2以下
同 8	0.9	0.4	0.5	0.6	0.3以下	1.0
同 9	0.8	0.5	0.5	0.4	0.9	0.5
同 10	0.4	0.8	1.2	0.8	0.3以下	0.3以下

この表における最も通気度の大きいものについて漏水試験を行つた結果を示すと次の通りであつた。

	密度 g/cm ³	75%圧縮、7cm水比 における漏水性
実施例5	№3 0.051	24時間漏水なし
6	№2 0.054	4時間漏水なし
7	№1 0.059	24時間漏水なし
8	№1 0.065	6時間漏水なし
9	№2 0.060	24時間漏水なし
10	№2 0.059	24時間漏水なし

すべてフォームが収縮し、安定に製造することが困難である。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はクラツシング処理の実態図様を示すものであり、第3図および第4図は漏水試験方法を示すものである。

1: 独立気泡フォーム、

2, 2', 3, 3': 小ローラー、

4: 大ローラー、 5: 試験片、

6, 6': アクリル樹脂板、

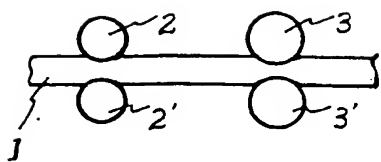
7: スペーサ、

8: 注水管。

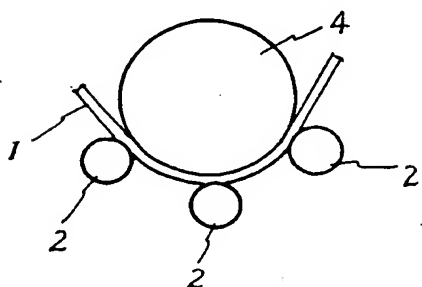
特許出願人 日本発条株式会社

代理人 弁理士 保 高 春 一

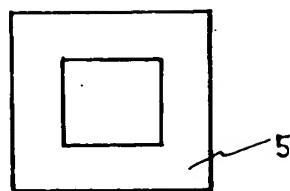
才 1 図



才 2 図



才 3 図



才 4 図

